

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147915

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 12/36

C 0 8 F 12/36

B 0 1 J 20/26

B 0 1 J 20/26

G

C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 2/18

2/44

2/44

B

12/06

12/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-314909

(22) 出願日

平成9年(1997)11月17日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高柳 弘昭

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 本多 剛

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 多孔質ビーズ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機物、特に、気体状有機物に対する吸着量が大きく、更に粒径が大きいため流速が大きいガス処理等の分野で利用可能な多孔質ビーズを提供する。

【解決手段】 芳香族ポリビニル化合物及び／又は芳香族モノビニル化合物よりなる多孔質架橋重合体で、乾燥重量当たりの比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、平均粒径が $2\text{mm}$ 以上であることを特徴とする多孔質ビーズ、その製造方法、該ビーズよりなる吸着剤、及び該吸着剤を用いた有機物の回収・除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリビニル化合物及び／又は芳香族モノビニル化合物よりなる多孔質架橋重合体で、乾燥重量当たりの比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、平均粒径が $2\text{mm}$ 以上であることを特徴とする多孔質ビーズ。

【請求項2】 芳香族ポリビニル化合物がジビニルベンゼンであり、芳香族モノビニル化合物がスチレン、エチルビニルベンゼン、またはこれらの混合物である、請求項1に記載の多孔質ビーズ。

【請求項3】 芳香族ポリビニル化合物及び／又は芳香族モノビニル化合物を主成分とする混合物を、微細構造を発現させる不活性物質の存在下懸濁重合して得られた直径 $2\text{mm}$ 以上の多孔質架橋重合体ビーズを、不活性媒体の存在下、ルイス酸触媒と接触させることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔質ビーズの製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の多孔質ビーズよりなる吸着剤。

【請求項5】 請求項4記載の吸着剤を用いることを特徴とする流体中から有機物を回収、除去する方法。

【請求項6】 流体が気体であり、有機物が気体状有機物である請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大粒径でかつ高比表面積である多孔質ビーズ、その製造方法、該ビーズからなる吸着剤及びこれを用いて流体の流れから有機物を回収する方法に関するものである。詳しくは、粒径が $2\text{mm}$ 以上であり、比表面積が $800\text{m}^2$ 以上の多孔質ビーズ、及びこれを用いて流体の流れの中から有機物を回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より吸着剤は、気相や液相中の不純物の除去等に多量に利用されてきている。例えば炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の有機溶剤で汚染されたガス中のこれらの有機物質を回収することは経済的にも、環境的にも重要なことであり、また水中に存在する有機物を分離回収することも工業的に重要なプロセスである。これまで、汚染されたガスから有機溶剤等を回収するための吸着剤としては、活性炭がしばしば用いられてきた。しかしながら有機溶剤を吸着した活性炭はその強い吸着力のために再生の際には高温の水蒸気が必要であり、例えば塩素系溶剤を吸着した場合には溶剤の分解等を引き起こし、また、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤を吸着した場合には触媒作用により発火等を起こしやすいという問題点があった。

【0003】また、活性炭に代わるものとして、多孔性を改良し、吸着性を向上させた合成樹脂系吸着剤について検討されている。しかしながらいずれも粒径が小さく、 $2\text{mm}$ より小さいものが殆どであり、流速の大きい分野、特にガス処理分野では、實際上使用が困難である。

また粒径の大きい多孔質樹脂ビーズに関する検討もされているが、吸着性が不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機物等に対する吸着量が大きく、更に粒径の大きい多孔質ビーズ吸着剤及びその製造法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題点を解決するためになされたものであり、比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均粒径が $2\text{mm}$ 以上であることを特徴とする大粒径高比表面積多孔質ビーズ吸着剤を提供するものである。これによりガス処理等の高流速で使用される分野における有機物の回収、除去が可能となる。

【0006】即ち、本発明の要旨は、芳香族ポリビニル化合物及び／又は芳香族モノビニル化合物よりなる多孔質架橋重合体で、乾燥重量当たりの比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、平均粒径が $2\text{mm}$ 以上であることを特徴とする多孔質ビーズに存する。本発明の好ましい態様として、芳香族ポリビニル化合物がジビニルベンゼンであること、芳香族モノビニル化合物がスチレン、エチルビニルベンゼン、またはこれらの混合物であることが挙げられる。

【0007】また、本発明の要旨としては、芳香族ポリビニル化合物及び／又は芳香族モノビニル化合物を主成分とする混合物を、微細構造を発現させる不活性物質の存在下懸濁重合して得られた直径 $2\text{mm}$ 以上の多孔質架橋重合体ビーズを、不活性媒体の存在下、ルイス酸触媒と接触させることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔質ビーズの製造方法、前記多孔質ビーズよりなる吸着剤、及び、前記吸着剤を用いることを特徴とする流体中から有機物を回収除去する方法も挙げられる。このとき、流体としては、気体であること、有機物としては、気体状有機物であることが好ましい態様として挙げられる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の多孔質ビーズは、芳香族モノビニル化合物及び／又は芳香族ポリビニル化合物からなる多孔質架橋重合体である。特に芳香族ポリビニル化合物の含有割合は、全芳香族ビニル化合物に対し、 $30\sim 100$ 重量%、好ましくは $50\sim 100$ 重量%の範囲で使用するのが好ましい。芳香族モノビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニル塩化ベンジル等が挙げられる。芳香族ポリビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0009】本発明の製造方法において、微細構造を発現させる不活性物質としては、上記のような芳香族ビニル化合物又はこの混合物に可溶で水に実質的に不溶性である種々の化合物が挙げられる。この不活性物質の具体

例としては、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭素化合物、及びポリスチレン等の線状高分子化合物1種又は2種以上混合して用いることができる。本発明において使用する不活性物質の使用割合は、全ビニル化合物の30～300重量部、好ましくは75～250重量部が好ましい。

【0010】芳香族ビニル化合物は、上記不活性物質の存在下に少量の重合開始剤が添加され重合反応により、多孔質架橋重合体となる。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化化合物やアゾビスイソブチロニトリル等の有機アゾ化合物を用い、芳香族ビニル化合物全量100重量部に対して0.01～10重量部の割合で使用するのが良い。重合反応は公知の懸濁重合反応に準じて行うことができる。

【0011】上記で得られた多孔質架橋重合体は、特開平5-239110号公報に記載のように、必要に応じて篩分けをすることにより平均粒径が2mm以上の所望のサイズのビーズを得ることができる。なお、本発明では、多孔質架橋重合体の平均粒径は、2～10mmとするのが良い。

【0012】得られた平均粒径2mm以上の重合体ビーズは不活性媒体の存在下、ルイス酸触媒と接触させることにより、比表面積を増大させることができる。不活性媒体としては、重合体ビーズを膨潤させると共にルイス酸に不活性であるものが使用できる。具体的にはジクロロエタン、ジクロロプロパン等のハロゲン化炭化水素化合物、イソオクタン等の脂肪族炭化水素化合物が挙げられるが、ハロゲン化炭化水素化合物が特に好ましい。これらの不活性媒体は、重合体ビーズ1g当たり1～10g使用するのが良い。ルイス酸触媒と接触させる条件は50～100℃、1～10時間の範囲で行うのがよく、接触の後触媒を不活性化し洗浄処理を経て、目的の大粒径高比表面積多孔質ビーズが得られる。即ち、上記の製造条件を適宜選択することにより、乾燥重量あたりの比表面積が800m<sup>2</sup>/gである多孔質ビーズが得られる。なお、乾燥重量あたりの比表面積の値は窒素吸着BET法により測定されたものである。

【0013】なお、特開平8-155297号公報には、吸着性に優れ、十分な機械的強度を有している有機物の吸着剤としての多孔質ビーズが記載されている。本多孔質ビーズは、架橋重合体ビーズをハロアルキル化した後、本発明と同様にルイス酸触媒と接触させている。このようなハロアルキル化を経ると、平均粒径2mm以上のビーズを作ろうとした場合、製作工程中ビーズに割れが生じるため、本発明の多孔質ビーズを得ることができない。また、このようなハロアルキル化を経ると、前述のような本発明のポリビニル化合物の含有量では、本発明の比表面積800m<sup>2</sup>/g以上のビーズは得られな

い。

【0014】本発明で得られた大粒径高比表面積多孔質ビーズは、粒径が大きく圧損が小さい、比表面積が大きく有機物吸着性能に優れる等の特長を有するために、流体の速い流れの中からの有機物の回収除去、特に気体流からの気体状有機物の除去に適する。気体状有機物の例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、スチレン、トルエン、二塩化エチレン等一般的な揮発性有機化合物がある。また、液体処理においても高流速条件となる分野、コロイド状物を含む液体処理分野に使用される。またアップフローで使用する場合に、粒径が大きいために高流速が可能になる等の利点を有する。

【0015】

【実施例】以下に、本発明について代表的な実施例及び比較例を示し、更に具体的に説明する。

【0016】[実施例1]

(大粒径重合体の調製)モノマー相として、スチレン2.5g、工業用ジビニルベンゼン(純度57%)92.3g、プロピレンジクロライド190g、過酸化ベンゾイル1.0gを用いた。水相として、脱塩水2430g、ポリビニルアルコール0.4g、塩化ナトリウム120gの混合液を調製した。攪拌機、冷却管を装着した円筒型の3Lフラスコに水相を入れ、ついでモノマー相を入れて攪拌回転数25回転/分で均一分散した後に温度を80℃として8時間重合を行った。得られたポリマー粒子を水洗後メタノールで洗浄してプロピレンジクロライドを除去してから、再び水洗し湿潤状態のポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均径は2.3mmであった。窒素吸着BET法で測定した乾燥重量当たりの比表面積は592m<sup>2</sup>/gであった。

【0017】(高比表面積化)得られたポリマー粒子を乾燥後、400gを二塩化エチレン2000mL中で1時間攪拌・膨潤させた。次に塩化第二鉄40gを添加し更に1時間攪拌した。80℃に昇温後、更に8時間保持した後に冷却し反応を停止した。二塩化エチレンを留去した後、本発明の大粒径高比表面積多孔質ビーズを得た。得られたビーズの比表面積を窒素吸着BET法により測定したところ、907m<sup>2</sup>/gであった。30℃における蒸気濃度約5000ppmのメチルエチルケトン蒸気の平衡吸着容量は81mg/gであった。本吸着剤を内径30mmのカラムに充填し、室温で空気を通気した。通気流速0.10m/sにおけるカラム入り口と出口の差圧は1m換算で約50mmH<sub>2</sub>O/mであった。

【0018】[実施例2]実施例1で製造した大粒径重合体20gを乾燥状態でイソオクタン120mL中で30分攪拌・膨潤させた。次に塩化第二鉄2.0gを添加し更に30分攪拌した。80℃に昇温後更に8時間保持した後に冷却し反応を停止した。イソオクタンを留去した後、本発明の大粒径高比表面積多孔質ビーズを得た。得られたビーズの比表面積を窒素吸着BET法により測定したところ、808m<sup>2</sup>/gであった。30℃、蒸気濃度約5000ppmのメチルエチルケトン蒸気の平衡吸着容量は67mg/gであった。

【0019】〔比較例1〕

（粒径が2mmより小さい場合）スチレンージビニルベンゼン共重合体からなる合成吸着剤SP850（三菱化学社）（平均粒径400 $\mu$ m、窒素吸着BET法による乾燥重量あたりの比表面積990m<sup>2</sup>/g）を内径30mmのカラムに充填し、室温で空気を通気した。通気流速0.10m/sにおけるカラム入り口と出口の差圧は1m換算で約

1000 mmH<sub>2</sub>O/mであった。

【0020】〔比較例2〕

（比表面積が800m<sup>2</sup>/gより小さい場合）実施例で調製した大粒径重合体（比表面積592m<sup>2</sup>/g、平均粒径2.3mm）を用いて30℃、蒸気濃度約5000ppmのメチルエチルケトン蒸気の平衡吸着容量を調べたところ、34mg/gであった。